

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007572

International filing date: 14 April 2005 (14.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-120430  
Filing date: 15 April 2004 (15.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2005/007572

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    4 月 1 5 日  
Date of Application:

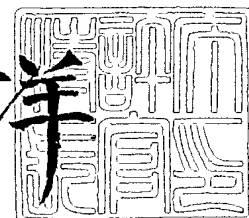
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 1 2 0 4 3 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 4 - 1 2 0 4 3 0 ]

出      願      人                      昭 和 電 工 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 1 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 2 1 6 4 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PSDK4223  
【提出日】 平成16年 4月15日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08K 3/04  
B29C 45/00

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
【氏名】 長尾 勇志

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
【氏名】 山本 竜之

【特許出願人】  
【識別番号】 000002004  
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100070378  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 菊地 精一

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 054634  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9722913

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

マトリックス合成樹脂と、繊維径：50～200 nm、アスペクト比：40～1000、ラマン散乱スペクトルの $1580\text{ cm}^{-1}$ 及び $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比（ $I_0 = I_{1360} / I_{1580}$ ）：0.1～1の気相法炭素繊維を混練した、成形収縮率の異方性比が0.5以上であることを特徴とする複合材組成物。

**【請求項 2】**

嵩比重：0.01～0.1の気相法炭素繊維を、炭素繊維の破断率を20%以下にして製造した請求項1に記載の複合材組成物。

**【請求項 3】**

合成樹脂が熱可塑性樹脂である請求項1又は2に記載の複合材組成物。

**【請求項 4】**

熱伝導率が $1\text{ W/mK}$ 以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の複合材組成物。

**【請求項 5】**

熱可塑性樹脂と繊維径：50～200 nm、アスペクト比：40～1000、ラマン散乱スペクトルの $1580\text{ cm}^{-1}$ 及び $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比（ $I_0 = I_{1360} / I_{1580}$ ）：0.1～1、嵩比重：0.01～0.1の気相法炭素繊維を、該炭素繊維の破断を20%以下に押さえ、高せん断力をかけないで混練を行うことを特徴とする複合材組成物の製造方法。

**【請求項 6】**

熱可塑性樹脂と気相法炭素繊維を混練する際に、複合材組成物中に気相法炭素繊維を10質量%～70質量%を配合した請求項5に記載の複合材組成物の製造方法。

**【請求項 7】**

熱可塑性樹脂と気相法炭素繊維を混練するに際し、該炭素繊維の破断率を20%以下に押さえ、加圧ニーダーで熔融混練した後、単軸押出機で、又は往復動単軸スクリュウ押出機でペレット化する請求項5又は6に記載の複合材組成物の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項5～7のいずれか1項に記載の複合材組成物の製造方法によって製造された複合材組成物を、金型温度を冷却時間が5秒で良品率が95%以上となる射出成形時の温度より $20^\circ\text{C}$ ～ $40^\circ\text{C}$ 高温で成形することを特徴とする複合材成形体の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項5～7のいずれか1項に記載の精密成形複合材組成物の製造法によって製造された樹脂組成物を用いた精密成形合成樹脂成形体。

**【請求項 10】**

請求項5～7のいずれか1項に記載の精密成形樹脂複合材組成物の製造法によって製造された樹脂組成物を用いた電気・電子部品用容器。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】複合材組成物およびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複合材組成物に関する。さらに詳しくは、成形品としたときにソリが少なく、機械的物性において方向性がない強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性に優れ、特に射出成形時のサイクル性に優れた複合材組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、炭素繊維（以下CFという）で強化した射出成形用複合材のフィラーとしては、PAN系又はピッチ系CFを数mmにカットしたもの、又は1mm以下に粉碎したファイバーがフィラーとして用いられてきた。しかし、上記PAN系CF又はピッチ系CFを用いた樹脂複合材では、それらのフィラーが射出成形時に樹脂の流れ方向に配向しやすく、そのために流れ方向とそれに直角な方向とでは、成形収縮率および機械的物性の差を生じやすいという問題があった。更に、そのフィラーの異方性のために、成形後の樹脂複合材成形品にソリが発生したり（図1参照）、十分な寸法精度が出なかったりという問題もある。特に、寸法精度が要求される精密成形品の部品では、フィラーの配向が問題になる。

## 【0003】

これらの問題を解決するために、チタン酸カリウムのようなセラミックスのウイスキーをフィラーとして用いる手段がある（特許文献1参照）。

しかし、このようなウイスキーでは導電性が当然期待できないばかりでなく、得られる複合材の物性が不十分であり、また物性の等方性も、PAN系CF等よりは改善されるが、決して十分なものではなかった。

導電性カーボンブラックをフィラーとして用いれば、導電性と曲げ強度等の機械的物性においての等方性が比較的良好な複合材が得られるが、機械的物性においての補強は全く不満足な複合材しか得られない。

## 【0004】

その他、導電性フィラーとして、気相法炭素繊維を使用する技術が開示（特許文献2）されているが、気相法炭素繊維のアスペクト比が小さいとき、例えば、アスペクト比が40未満では低ソリ性は達成できる低ソリ効果があるが、熱伝導率が1W/mK以下になり、金型温度が高温時ではハイサイクル成形が達成できなくなる。アスペクト比が大きいほど、配向し易くなるため熱伝導率が低下し高温金型使用においてはサイクル性が低下するため高アスペクト比では満足いく結果が得られないのが現状である。

## 【0005】

【特許文献1】特開平8-157718号公報

【特許文献2】特開平4-45157号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記実状に鑑みなされたものであり、成形品としたときにソリが少なく、機械的物性において方向性がない、強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性、摺動性、表面平滑性に優れ、射出成形時のサイクル性に優れた複合材組成物を得ることを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、前記課題を解決するため、本発明者は鋭意検討した結果、特定の気相法炭素繊維を導入し、その導入時に繊維長の破断を極力抑えること、および射出成形時に低い熔融粘度で成形することにより、成形体中にある気相法炭素繊維の配向を押さえて、従来不可能であった複合材組成物の性能に達することを見出し、本発明に達した。

## 【0008】

即ち、

[1] マトリックス合成樹脂と、繊維径:  $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、アスペクト比:  $40 \sim 1000$ 、ラマン散乱スペクトルの  $1580 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1360 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比 ( $I_0 = I_{1360} / I_{1580}$ ):  $0.1 \sim 1$  の気相法炭素繊維を混練した、成形収縮率の異方性比が  $0.5$  以上であることを特徴とする複合材組成物、

[2] 嵩比重:  $0.01 \sim 0.1$  の気相法炭素繊維を、炭素繊維の破断率を  $20\%$  以下にして製造した上記 [1] に記載の複合材組成物、

[3] 合成樹脂が熱可塑性樹脂である上記 [1] 又は [2] に記載の複合材組成物、

[4] 熱伝導率が  $1 \text{ W/mK}$  以上である上記 [1]  $\sim$  [3] のいずれかに記載の複合材組成物、

#### 【0009】

[5] 熱可塑性樹脂と繊維径:  $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、アスペクト比:  $40 \sim 1000$ 、ラマン散乱スペクトルの  $1580 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1360 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比 ( $I_0 = I_{1360} / I_{1580}$ ):  $0.1 \sim 1$ 、嵩比重:  $0.01 \sim 0.1$  の気相法炭素繊維を、該炭素繊維の破断を  $20\%$  以下に抑さえ、高せん断力をかけないで混練を行うことを特徴とする複合材組成物の製造方法、

[6] 熱可塑性樹脂と気相法炭素繊維を混練する際に、複合材組成物中に気相法炭素繊維を  $10 \text{ 質量}\% \sim 70 \text{ 質量}\%$  を配合した上記 [5] に記載の複合材組成物の製造方法、

[7] 熱可塑性樹脂と気相法炭素繊維を混練するに際し、該炭素繊維の破断率を  $20\%$  以下に抑さえ、加圧ニーダーで熔融混練した後、単軸押出機で、又は往復動単軸スクリュウ押出機でペレット化する上記 [6] 又は [6] に記載の複合材組成物の製造方法、

#### 【0010】

[8] 上記 [5]  $\sim$  [7] のいずれかに記載の複合材組成物の製造方法によって製造された複合材組成物を、金型温度を冷却時間が  $5 \text{ 秒}$  で良品率が  $95\%$  以上となる射出成形時の温度より  $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$  高温で成形することを特徴とする複合材成形体の製造方法、

[9] 上記 [5]  $\sim$  [7] のいずれかに記載の精密成形複合材組成物の製造法によって製造された樹脂組成物を用いた精密成形合成樹脂成形体、及び

[10] 上記 [5]  $\sim$  [7] のいずれかに記載の精密成形樹脂複合材組成物の製造法によって製造された樹脂組成物を用いた電気・電子部品用容器、を開発することにより上記の課題を解決した。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明は、アスペクト比の高い（アスペクト比が  $40$  以上）気相法炭素繊維を熱可塑性樹脂に配合して、熔融混練する場合、アスペクト比の低下を極力抑え、さらに射出成形時に低い熔融粘度で製造することにより、気相法炭素繊維の配向を押さえてハイサイクル性を有する複合材組成物の性能を達成したものであり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

本発明にかかるハイサイクル性を有する複合材組成物は、強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性に優れ、低ソリ性等の精密成形性に優れる。そのため、自動車、電気・電子分野等の複雑な部材に適用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

本発明で用いる気相法炭素繊維は、例えば不活性ガス、かつ高温雰囲気下に、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込むことにより製造することができる（例えば特許文献 2 等を参照）。

気相法炭素繊維は、製造したままでも、例えば製造したものを  $800 \sim 1500^\circ\text{C}$  で熱処理したものであっても、あるいは例えば生成したものを  $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$  で黒鉛化処理し

たもののいずれもが使用可能である。

#### 【0013】

気相法炭素繊維の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。さらに繊維表面には、熱分解炭素が析出してできた炭素質物質の存在したものであっても良い。気相法炭素繊維の製造後、2000℃以上の温度で熱処理を行うことでさらに黒鉛化処理により結晶化度を上げ、導電性を増すことができる。

#### 【0014】

本発明で使用する気相法炭素繊維は、以下の物性値を有するものが好ましい。

- イ) 繊維径: 50~200 nm、好ましくは80~180 nm。
- ロ) アスペクト比: 40~1000、好ましくは45~800。
- ハ) BET比表面積:  $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
- ニ) ラマン散乱スペクトルの  $1580 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1360 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比 ( $I_{1360} = I_{1360}/I_{1580}$ ): 0.1~2、好ましくは0.1~1.5。

#### 【0015】

一般にアスペクト比が小さければ、低そり性は良好であるが、十分な熱伝導性がでなくて、ハイサイクル性（冷却時間5秒以下）が達成できない。繊維径と比表面積は一般に反比例の関係があり、繊維径50 nm以下、あるいは比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のように大きくなると、熔融成形時の流動性が低下するので、成形体に残量応力が残り、ソリが大きくなる。繊維径が大きくなり、アスペクト比も大きくなると、フィラーとして炭素繊維を使用したときのようにソリが大きくなり、成形条件ではコントロールできなくなる。ラマン強度比については、2.0よりも大きくなると、繊維自体の熱伝導性がわるくなり、固化速度が遅くなり、ハイサイクル性が達成できない。

#### 【0016】

本発明に使用する合成樹脂としては、所望の耐熱性、熱伝導性、力学的特性と満足するのであれば、使用可能である。具体的には、エンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチック、汎用プラスチック、熱可塑性エラストマー等である。

#### 【0017】

かかる熱可塑性樹脂としては、成形分野で使用される樹脂であれば特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステル（LCP）等のポリエステルや、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブテン-1（PB-1）、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチレメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン、ポリケトン（PK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソプレン系、フッ素系等の熱可塑性エラストマー等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂であってもよい。

#### 【0018】

また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。

一般に衝撃性改良のために使用されるエラストマーとしては、EPRやEPDMのようなオレフィン系エラストマー、スチレンとブタジエンの共重合体から成るSBR等のスチレン系エラストマー、シリコン系エラストマー、ニトリル系エラストマー、ブタジエン系

エラストマー、ウレタン系エラストマー、ナイロン系エラストマー、エステル系エラストマー、フッ素系エラストマー、天然ゴムおよびそれらのエラストマーに反応部位（二重結合、無水カルボキシル基等）を導入した変性物のようなものが使用される。

気相法炭素繊維のマトリックス樹脂における含有量は、マトリックス樹脂の衝撃特性が低下させなければ制限がないが、樹脂組成物中の10～70質量%、好ましくは12～60質量%、特に好ましくは15～50質量%である。

#### 【0019】

本発明に係る複合材組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲で、他の各種樹脂添加剤を配合することができる。配合できる樹脂添加剤としては、例えば、着色剤、可塑剤、滑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、充填剤、発泡剤、難燃剤、防錆剤などが挙げられる。これらの各種樹脂添加剤は、本発明に係る導電性プラスチックを調整する際の最終工程で配合するのが好ましい。

#### 【0020】

複合材組成物を構成する各成分を混合・混練する方法としては、本発明の重要な位置を占め、特に気相法炭素繊維の破断を極力抑さえ、破断率を20%以下、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下に抑える。破断の程度は混合、混練の前・後での炭素繊維のアスペクト比（例えばSEM観察で求める。）を比較することで評価できる。さらに嵩比重が0.01～0.1と非常に低いものを樹脂に高充填することを、鋭意検討した結果以下のような手法が良好であることを見出した。

#### 【0021】

一般に熱可塑性樹脂に無機フィラーを熔融混練する場合、分散混合と呼ばれている、凝集した無機フィラーに高せん断を加え、無機フィラーを破壊し、微細化して、熔融樹脂中へ無機フィラーを均一に分散させている。このような高せん断力を発生させる混練機としては、石臼機構を利用したものや、同方向2軸押出機でスクリュエメント中に高せん断力のかかるニーディングディスクを導入したものが数多く使用されている。しかし、このような混練機を使用すると、混練工程中において気相法炭素繊維を破断してしまう。また、せん断力の弱い単軸押出機の場合は、繊維の破断は抑えられるが、繊維の分散が均一にならない。したがって、繊維の破断を抑えながら、均一な分散をはかるために、加圧ニーダーのような、高せん断力が掛からなくて、時間をかけて分散が達成できる（滞留時間が長い）混練機を使用することが好ましい。

#### 【0022】

さらに、無機フィラーを樹脂中に高充填するためには、熔融樹脂と無機フィラーの濡れが非常に大切であり、熔融混練中に無機フィラーの表面を更新し、樹脂と無機フィラーの界面に相当する面積を増すことが不可欠である。そのための混練機としては、通常の単軸押出機や同方向2軸押出機では滞留時間が短く高充填が難しい。さらに、本発明で使用する気相法炭素繊維では、嵩比重が0.01～0.1程度と、非常に小さく、ふわふわなものであり、空気を巻き込みやすく、通常の単軸押出機や同方向2軸押出機では脱気が難しく、高充填は不可能である。高充填でき、繊維の破断を極力抑える混練機として、バッチ式の加圧ニーダーが有効であり、本発明では使用した。バッチ式の加圧ニーダーで混練したものを、固化するまえに、単軸押出機に投入して、ペレット化を行うことができる。

#### 【0023】

また、バッチ式加圧ニーダーと単軸押出機を連続して使用せずに、繊維に高せん断力をかけずに、繊維表面を更新でき、分散性良好で、押出機内での内圧がなく、空気を多く含んだ気相法炭素繊維等を脱気でき、高充填可能な押出機を使用することが好ましいこの様な特殊単軸押出機として、往復動単軸スクリュエント押出機（コペリオン・プス社製コニーダー）が使用できる。即ち、所定量の各成分をタンブラーミキサーなどの混合機で混合し、この混合物を往復動単軸スクリュエント押出機に投入し、ペレット化を行う方法が使用できる。

#### 【0024】

混練又は成形時において、複合材組成物中の気相法炭素繊維の配向を乱すために、熔融粘



度を低くする、高温金型を使用する必要がある。しかし、アスペクト比が大きく、且つ配向をさせない程、複合材組成物の熱伝導率がよくなり、高温金型を使用してもサイクル性（冷却時間）が長くなり、結果的にはハイサイクル性を確保できる。

#### 【0025】

即ち実施例で使用しているポリアミド66（PA66）の通常の射出成形時の金型温度は80℃以下である。これを単に金型温度100℃以上にすると、成形サイクルが非常に長く（冷却時間）なる。樹脂によって金型温度が異なるが、本発明のように混練した場合においては、通常金型温度（例えば、冷却時間が5秒で成形体の良品率が95%以上の時の金型温度）より少なくとも20℃以上高温の金型温度で成形しても冷却時間に変化がない。良品率は、たとえばソリ性が0.5以下の良品の比率とすることができる（。また、この様なハイサイクル性が達成できるのは、高熱伝導率の特定の気相法炭素繊維を配合して熱伝導率が大いいため（1w/mK以上）で、熔融樹脂（図1参照）が固化する場合、熱が速く除去され、金型温度が高くてもハイサイクル性が達成できる。

#### 【0026】

更に本発明に係る複合材組成物は、強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性、摺動性、表面平滑性に優れ、低ソリ性等の精密成形性に優れる。そのため、自動車、電気・電子分野等の複雑な部材に広範囲に適用できる。これら製品を製造する際には、従来から知られている導電性プラスチック（熱可塑性樹脂複合材）の成形法によることが出来る。成形法としては、例えば、射出成形法、押出成形法、などが挙げられる

#### 【実施例】

#### 【0027】

以下に本発明を実施例によって、詳しく説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

（実施例1～10、比較例1～7）

実施例および比較例の配合を表1、表2に示す。これらの配合条件にしたがって、樹脂および導電性フィラーを、混練中に高せん断をかけずに、繊維の分散を均一にする、さらに、嵩比重の小さい繊維を繊維の破断を抑え、高充填する混練押出機を用い、アスペクト比を低下させない方法で熔融混練し、その混練物を射出成形して平板試験片（そり測定用、成形収縮率測定用、熱伝導測定用）を作成した。使用した樹脂、導電性フィラー、混練条件、成形条件、評価方法の詳細については以下に示した。各実施例および比較例の各種試験結果を表3に示す。

#### 【0028】

#### 混練方法

##### 〔熱可塑性樹脂〕

トーシン（株）製加圧ニーダー（混合容量10リットル）で熔融混練した後、田辺プラスチック（株）製30mmΦ単軸押出機を使用してペレット化を行った。

#### 【0029】

#### 成形方法

##### 〔熱可塑性樹脂〕

住友重機（株）製サイキャップ型締力75トン射出成形機を使用して、各種試験片を成形した。

#### 【0030】

#### 気相法炭素繊維

イ. VGCF（登録商標）：昭和電工製気相法炭素繊維（繊維径0.1～0.2μm、繊維長10μm）を使用した。嵩比重0.04、比表面積13m<sup>2</sup>/g、アスペクト比70

ロ. VGNF（登録商標）：昭和電工製気相法炭素繊維（繊維径0.08～0.12μm、繊維長50μm）を使用した。嵩比重0.02 比表面積20m<sup>2</sup>/g アスペクト比500

ハ. VGCF-H：昭和電工製気相法炭素繊維（繊維径0.1～0.2μm、繊維長

10  $\mu\text{m}$ ) を使用した。嵩比重 0.08 比表面積 13  $\text{m}^2/\text{g}$  アスペクト比 70

ニ. V G C F 粉碎品: 上記 V G C F を粉碎機で粉碎し、アスペクト比を 35 にしたものを使用した。嵩比重 0.12 比表面積 14  $\text{m}^2/\text{g}$  アスペクト比 35

【0031】

炭素繊維 (CF)

東邦テナックス (株) 製の導電性用ベスファイト H T A - C 6 - S R を使用した。繊維径 7  $\mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 比表面積 2  $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 0.8

【0032】

カーボンナノチューブ: CNT (中空炭素フィブリル)

ハイペリオンキャタリシス (株) 製 P A 6 6 マスターバッチ (RMB 4 6 2 0 - 0 0) : CNT 20 質量% 含有) を使用した。比表面積 250  $\text{m}^2/\text{g}$ 、繊維径 10 nm 繊維長 5  $\mu\text{m}$

【0033】

使用したプラスチック

イ. 熱可塑性樹脂

ポリアミド 6 6 (P A 6 6) : 東レ (株) 製「アミラン」 CM 3 0 0 1

ロ. エチレン系エラストマー: 三菱化学 (株) 製 アドテックス ET 1 8 2

【0034】

[評価物性]

イ. 成形収縮率: 100  $\times$  100  $\times$  2 mm 厚の平板 (0.5 mm のフィルムゲート) を使用し、流れ方向の収縮率 (M 方向) と流れに直角方向の収縮率 (T 方向) の比で評価した。この比を成形収縮率の異方性比と呼ぶことにする。

ロ. そり測定: 成形収縮率測定用の平板を使用し、水平平面に平板の一边を当て、水平面からの最大変位 (mm) を測定した。

ハ. 熱伝導率: 京都電子工業 (株) 製迅速熱伝導率計を使用し、熱線法で測定した。試験サンプルは 100  $\times$  100  $\times$  2 mm 厚の平板を 5 枚重ねて使用した。

ニ. 成形品の炭素繊維のアスペクト比: 不活性ガス (アルゴン) 炉で 600  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理し、残った繊維状物を電子顕微鏡 (SEM) 観察し、測定した。

ホ. 熔融粘度測定 (キャピログラフ): キャピログラフはキャピラリー式のレオメーターで、J I S K 7 1 1 9 の測定法に準拠して、ポリマー流動性を測定した。

ヘ. 冷却時間: 射出成形で上記平板を成形する場合の冷却時間を測定した。

冷却時間が短い程、ハイサイクル性を示している。

ト. 比表面積: B E T 法の窒素吸着法によって行った。

チ. 炭素繊維の破断率 (%): 混合、混練する前の炭素繊維のアスペクト比と組成物、成形品の炭素繊維のアスペクト比との比率

$$\text{破断率 (\%)} = \left\{ 1 - \frac{\text{組成物・成形品の炭素繊維のアスペクト比}}{\text{混合・混練する前の炭素繊維のアスペクト比}} \right\} \times 100$$

【0035】

【表 1】

実施例	樹脂名	配合量 質量%	導電性 フィラー	配合量 質量%	成形温度 ℃	樹脂の溶融 粘度 Pa·s	金型温度 ℃
1	PA66	90	VGCF	10	280	450	100
2	PA66	80	VGCF	20	280	450	120
3	PA66	80	VGCF	20	270	550	120
4	PA66	70	VGCF	30	280	450	120
5	PA66	70	VGCF	30	270	550	120
6	PA66	50	VGCF	50	300	330	150
7	PA66	30	VGCF	70	320	150	170
8	PA66	70	VGCH-H	30	280	450	120
9	PA66	80	VGNF	20	300	330	150
10	PA66/ ET182	64/ 16	VGCF	20	300	330	100

【0036】

【表 2】

比較例	樹脂名	配合量 質量%	導電性 フィラー	配合量 質量%	成形温度 ℃	樹脂の溶融 粘度 Pa·s	金型温度 ℃
1	PA66	100			280	450	100
2	PA66	70	VGCF	30	265	650	120
3	PA66	95	VGCF	5	280	450	100
4	PA66	90	CF	10	280	450	100
5	PA66	80	CF	20	280	450	120
6	PA66	90	VGCF 粉碎品	10	280	450	100
7	PA66	80	CNT	20	300	330	150

【0037】

【表 3】

実施例	成形収縮率 異方性比 (M/T)	反り性 (mm)	熱伝導率 (W/mK)	冷却時間 (sec)	成形品の 炭素繊維の アスペクト比	炭素繊維 の破断率 (%)
1	1.0	0.02	1.54	5	70	0
2	0.95	0.05	2.22	5	69	1
3	0.70	0.08	2.12	5	69	1
4	0.90	0.02	2.95	5	68	3
5	0.55	0.05	2.82	5	65	7
6	0.80	0.00	5.15	5	65	7
7	0.70	0.00	7.50	5	60	14
8	0.90	0.03	2.90	5	68	3
9	0.90	0.04	2.80	5	470	6
10	0.75	0.06	2.64	5	68	3

【0038】

【表 4】

比較例	成形収縮率 異方性比 (M/T)	反り性 (mm)	熱伝導率 (W/mK)	冷却時間 (sec)	成形品の 炭素繊維の アスペクト比	炭素繊維 の破断率 (%)
1	1.0	1.20	0.33	15		
2	0.45	2.50	2.20	5	50	29
3	0.98	0.54	0.86	10	70	0
4	0.26	4.50	0.45	10	450	47
5	0.08	5.05	0.63	5	350	59
6	1.0	0.30	0.95	10	35	0
7	0.45	1.55	1.54	5	20	96

## 【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、アスペクト比の高い気相法炭素繊維を熱可塑性樹脂に配合して、熔融混練する場合、アスペクト比の低下を極力抑え、さらに射出成形時に低い熔融粘度で成形することにより、気相法炭素繊維の配向を押さえることにより、ハイスサイクル性を有する複合材組成物の性能を達成したものであり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

本発明にかかるハイスサイクル性を有する複合材組成物は、強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性、撓動性、表面平滑性に優れ、低ソリ性等の精密成形性に優れる。そのため、自動車、電気・電子分野等の複雑な部材に適用できる。

本複合材組成物は、帯電防止分野ではICトレイ等半導体搬送容器、ハードディスクヘッド用トレイ、機構部品分野としては、OA機器（コピー機、プリンター等）の精密撓動部品等が考えられる。

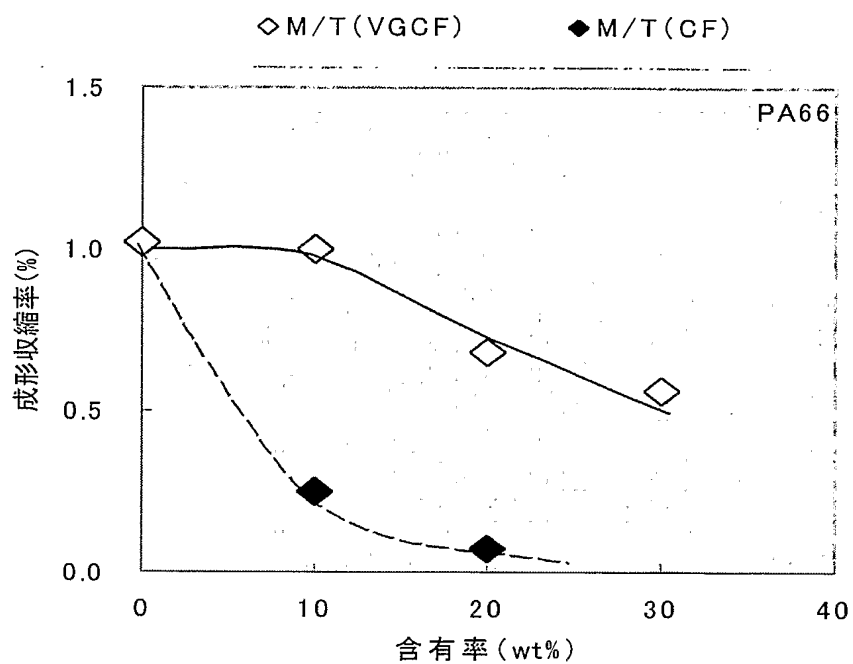
## 【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】 気相法炭素繊維および炭素繊維を配合したときの機械方向とその直角方向の配合量による成形収縮率の関係。

【書類名】 図面

【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 成形品としたときにソリが少なく、機械的物性において方向性がない、強度および弾性率などの力学的特性、導電性、熱伝導性、摺動性、表面平滑性に優れ、射出成形時のハイサイクルに優れた精密成形用複合材組成物並びにその製造方法。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と繊維径：50～200 nm、アスペクト比：40～1000、ラマン散乱スペクトルの $1580\text{ cm}^{-1}$ 及び $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比（ $I_0 = I_{1360} / I_{1580}$ ）：0.1～1、嵩比重：0.01～0.1の気相成長法炭素繊維を、炭素繊維の破断を20%以下に押さえ、往復動単軸スクリー押出機で混練するか又は加圧ニーダーで熔融混練した後単軸押出機で混練を行った精密成形用複合材組成物及びその製造方法の提供。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 1 2 0 4 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社